

Особенности химического равновесия в системе димеризующихся твердых сфер с притяжением

Давыдов А.Г.¹

Научный руководитель: Ткачев Н.К.², д.х.н., заведующий лабораторией расплавленных солей
Уральского отделения Российской Академии Наук

Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет

¹Alex_davydov@mail.ru; ²N.Tkachev@ihte.uran.ru

Целью настоящей работы был анализ особенности химического равновесия на примере димеризации в системе твердых сфер при учете образования только гомоядерных димерных молекул, взаимодействие которых и с одиночными атомами и между собой описывается моделью прямоугольной ямы.

Димеризационные равновесия в системах с твердыми сферами изучались ранее в работах [1-3], в которых были отмечены «отклонения» от закона действующих масс. Авторы посчитали, что такие отклонения от ЗДМ зависят от отклонений рассчитанной концентрации димеров от идеального случая. В выражение константы равновесия входили, таким образом, все эффекты межчастичных взаимодействий, а уравнение ЗДМ не предполагало использования активностей.

В наших предыдущих работах были рассмотрены несколько различных задач о димеризационном равновесии, в которых молекулярные постоянные считаются заданными, а все взаимодействия включаются в коэффициенты активности участников реакции. В представляемой работе молекулярные постоянные по-прежнему считаются заданными, однако притяжение между одиночными частицами и димерными молекулами теперь описывается не только посредством энергии диссоциации, а также параметрами прямоугольной ямы (шириной, глубиной и площадью).

На рисунке 1 представлены результаты расчетов концентрации димеров в смеси в зависимости от температуры, в сравнении с идеальным случаем. Параметр λ описывает степень слияния (перекрывания) мономеров в молекуле, параметры α_{11} и α_{22} описывают притяжение между мономерами и димерами, соответственно. Параметр α_{12} , отвечающий за притяжение мономеров и димеров между собой, записывается в виде $\alpha_{12} = \sqrt{\alpha_{11}\alpha_{22}}$. Видно, что отклонения от идеальности в данном случае имеют знакопеременный характер.

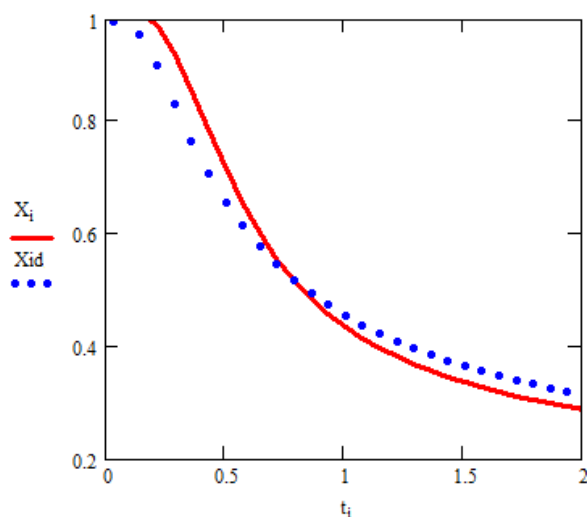


Рисунок 1 – Зависимость содержания димеров в смеси при $\lambda=1.5$, $\alpha_{11}=0.01$, $\alpha_{22}=2$ от приведенной температуры $t_i=T_k/E_d$. Пунктирной линией обозначен случай идеального ассоциированного раствора.

Литература

1. Cummings P.T., Stell G. *Molec. Phys.* **51**, 253-287 (1984).
2. Cummings P.T., Stell G. *Molec. Phys.* **55**, 33-48 (1985).
3. Cummings P.T., Stell G. *Molec. Phys.* **60**, 1315-1342 (1987).